

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ 2,2-ДИМЕТИЛ-4-ФОРМИЛ-4-β-ЦИАНОЭТИЛТЕТРАГИДРОПИРАНА

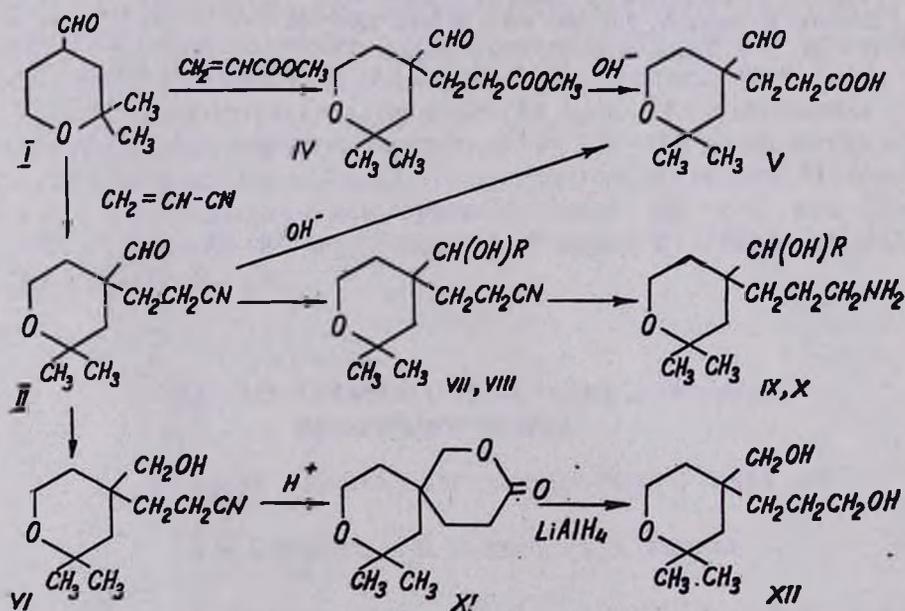
А. С. НОРАВЯН, Р. А. КУРОЯН, Э. С. САРКИСЯН и С. А. ВАРТАНЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна  
 АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 15 II 1974

Цианоэтированием 2,2-диметил-4-формилтетрагидропирана синтезирован 2,2-диметил-4-формил-4-β-цианоэтилтетрагидропиран и изучены некоторые его превращения. Библиограф. ссылок 3.

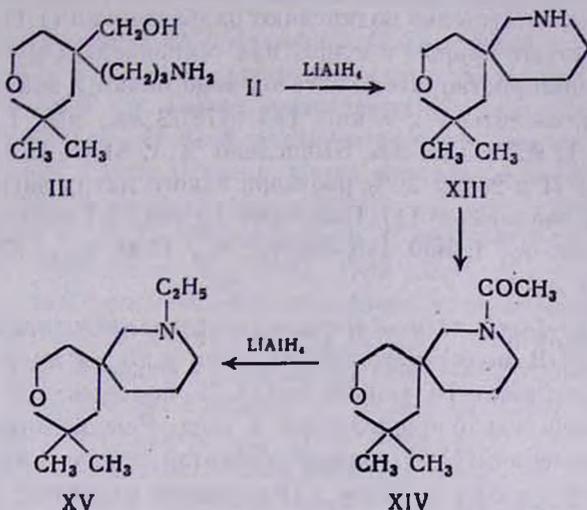
Настоящее исследование посвящено синтезу и некоторым превращениям производных тетрагидропирана II и IV по схеме



VII, IX R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; VIII, X R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>;

Восстановление II алюмогидридом лития привело к спирту III.

При восстановлении в присутствии никеля Ренея под давлением и при нагревании имела место циклизация с образованием пиперидинового кольца (XIII). Амин XIII через амид XIV переведен в амин XV.



### Экспериментальная часть

**2,2-Диметил-4-формил-4-β-цианоэтилтетрагидропиран (II).** К смеси 10 г (0,07 моля) альдегида I [1,2], 20 мл сухого бензола и 0,56 г (0,01 моля) едкого кали при перемешивании прикапывают 10 г (0,19 моля) акрилонитрила с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не поднималась выше 50°. Смесь кипятят 4 часа, охлаждают, экстрагируют эфиром, экстракт сушат над серноокислым магнием. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Получают 11,5 г (83,9%) II с т. кип. 142°/2 мм,  $n_D^{20}$  1,4730. Найдено %: С 67,58; Н 8,30; N 7,44.  $C_{11}H_{17}NO_2$ . Вычислено %: С 67,66; Н 8,77; N 7,16. ИК спектр:  $\nu_{C=O}$  1720,  $\nu_{CN}$  2290  $\nu_{CH}$  2720  $cm^{-1}$ .

**2,2-Диметил-4-оксиметил-4-γ-аминопропилтетрагидропиран (III).** Гидрированием 2 г (0,01 моля) II 1,14 г (0,03 моля) алюмогидрида лития по [3] получают 1,6 г (77,6%) аминспирта III с т. кип. 176—178°/3 мм,  $n_D^{20}$  1,4920. ИК спектр:  $\nu_{OH}$  3200—3600  $cm^{-1}$ . Гидрохлорид, т. пл. 89—90° (из смеси эфир-ацетон). Найдено %: N 5,97; Cl 15,04.  $C_{11}H_{23}NO_2 \cdot HCl$ . Вычислено %: N 5,88; Cl 14,92.

**Метиловый эфир 2,2-диметил-4-формилтетрагидропиран-4-пропионово- вой кислоты (IV).** Из 3 г (0,02 моля) альдегида I и 4,5 г (0,05 моля) метилового эфира акриловой кислоты аналогично получению II получают 3,48 г (72,6%) эфира IV с т. кип. 133—135°/2 мм,  $n_D^{20}$  1,4650,  $d_4^{20}$  1,0217,  $M_{rD}$  61,66, выч. 58,72. Найдено %: С 63,48; Н 8,65.  $C_{12}H_{20}O_4$ . Вычислено %: С 63,13; Н 8,83. ИК спектр:  $\nu_{C=O}$  1720,  $\nu_{CH}$  2720,  $\nu_{COO}$  1740  $cm^{-1}$ .

**2,2-Диметил-4-формилтетрагидропиран-4-пропионовая кислота (V).**  
а) Смесь 5 г (0,02 моля) IV и 20 мл 10% раствора едкого натра кипятят

5 час., затем при охлаждении подкисляют разбавленной (1:1) соляной кислотой, экстрагируют эфиром и сушат над серноокислым магнием.

После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Получают 3 г (64,6%) кислоты V с т. кип. 175—178°/2 мм,  $n_D^{20}$  1,4850. Найдено %: С 61,37; Н 8,52.  $C_{11}H_{18}O_4$ . Вычислено %: С 61,66; Н 8,46. б) Смесь 4 г (0,02 моля) II и 20 мл 20% раствора едкого натра нагревают 5 час. Обрабатывают аналогично (а). Получают 3 г (68,2%) кислоты V с т. кип. 177—179°/2,5 мм,  $n_D^{20}$  1,4850. ИК спектр:  $\nu_{CO}$  1720,  $\nu_{COO}$  1740,  $\nu_{NH}$  2720,  $\nu_{OH}$  3500—3600  $cm^{-1}$ .

2,2-Диметил-4-оксиметил-4-β-цианоэтилтетрагидропиран (VI). К раствору 0,38 г (0,01 моля) натрийборгидрида в 20 мл воды при перемешивании прикапывают 10 г (0,05 моля) II, поддерживая температуру 20—25°. Перемешивание продолжают 3 часа. Реакционную смесь подкисляют разбавленной (1:3) соляной кислотой, экстрагируют эфиром и сушат над серноокислым магнием. Перегонкой получают 10 г (99,0%) оксинитрила VI с т. кип. 174—175°/3 мм,  $n_D^{20}$  1,4835. Найдено %: С 67,31; Н 10,20; N 7,16.  $C_{11}H_{19}NO_2$ . Вычислено %: С 66,96; Н 9,71; N 7,09. ИК спектр:  $\nu_{OH}$  3200—3600,  $\nu_{CN}$  2260  $cm^{-1}$ .

2,2-Диметил-4-β-цианоэтилтетрагидропиран-4-этилкарбинол (VII). К эфирному раствору 6 г (0,03 моля) II при —5—0° прикапывают эфирный раствор реактива Гриньяра, приготовленного из 0,8 г (0,03 моля) магния и 3,6 г (0,03 моля) бромистого этила. Смесь перемешивают 3 часа. Осадок разлагают водой до полного растворения и добавляют небольшое количество соляной кислоты. Экстрагируют эфиром, сушат, перегоняют. Выход 3,8 г (58,8%). Т. кип. 164—166°/2 мм,  $n_D^{20}$  1,4800. Найдено %: С 70,11; Н 10,69; N 7,93.  $C_{13}H_{23}NO_2$ . Вычислено %: С 69,28; Н 10,28; N 6,21.

2,2-Диметил-4-β-цианоэтилтетрагидропиран-4-фенилкарбинол (VIII). Из 6 г (0,03 моля) II и реактива Гриньяра, приготовленного из 0,8 г (0,03 моля), магния и 4,7 г (0,03 моля) бромбензола, аналогично вышеописанному, получают 5,2 г (61,9%) оксинитрила VIII. Т. кип. 216—219, 5°/3 мм. Найдено %: С 74,67; Н 8,62; N 5,48.  $C_{17}H_{23}NO_2$ . Вычислено %: С 74,32; Н 8,47; N 5,12.

2,2-Диметил-4-γ-аминопропилтетрагидропиран-4-этилкарбинол (IX). Гидрированием 2,25 г (0,01 моля) оксинитрила VII, 0,38 г (0,01 моля) алюмогидрида лития по [3] получают 1,7 г (74,5%) аминспирта IX с т. кип. 180—182°/5 мм,  $n_D^{20}$  1,4900. Найдено %: С 67,49; Н 12,06; N 6,39.  $C_{13}H_{27}NO_2$ . Вычислено %: С 67,07; Н 11,80; N 6,10.

2,2-Диметил-4-γ-аминопропилтетрагидропиран-4-фенилкарбинол (V). Гидрированием 2,73 г (0,01 моля) оксинитрила VIII, 0,38 г (0,01 моля) алюмогидрида лития по [3] получают 2,6 г (94,8%) аминспирта X с т. кип. 191—192°/3 мм, т. пл. 56—57° (из эфира). Найдено %: С 73,20; Н 9,61; N 5,24.  $C_{17}H_{27}NO_2$ . Вычислено %: С 73,63; Н 9,80; N 5,04. Гидрохлорид, т. пл. 83—84° (из смеси эфир-ацетон). Найдено %: N 4,63, Cl 11,52.  $C_{17}H_{27}NO_2 \cdot HCl$ . Вычислено %: N 4,46; Cl 11,30.

3-Оксо-8,8-диметил-2,9-диоксаспиро(5,5)-ундекан (XI). Смесь 6 г (0,03 моля) VI, 27,5 г 98% серной кислоты и 30 мл бензола нагревают на водяной бане 5 час. После охлаждения раствор нейтрализуют 5% раствором NaOH до pH 4—5, экстрагируют эфиром, сушат над серно-кислым магнием. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Выход 3,2 г (53,3%), т. кип. 154—157°/1,5 мм,  $n_D^{20}$  1,4915. Найдено %: С 66,72; Н 9,68.  $C_{11}H_{18}O_3$ . Вычислено %: С 66,96; Н 9,71.  $M=198$  (масс-спектрально). ИК спектр:  $\nu_{CO}$  1740—1745  $cm^{-1}$ .

2,2-Диметил-4-оксиметил-4-γ-оксипропилтетрагидропиран (XII). Гидрированием 2,2 г (0,01 моля) лактона XI 1,9 г (0,05 моля) алюмогидрида лития по [3] получают 1,4 г (62,5%) гликоля XII с т. кип. 188°/5 мм,  $n_D^{20}$  1,4910. Найдено %: С 65,55; Н 11,21.  $C_{11}H_{23}O_3$ . Вычислено %: С 65,34; Н 10,95. ИК спектр:  $\nu_{OH}$  3100—3600  $cm^{-1}$ .

8,8-Диметил-2-аза-9-окса-(5,5)-ундекан (XIII). 10 г (0,05 моля) II в 100 мл сухого спирта восстанавливают в металлической бомбе при 100 атм и 60° в течение 7,5 часа в присутствии никелевого катализатора Ренея. После удаления спирта остаток перегоняют в вакууме. Выход 4,36 г (46,5%), т. кип. 118—120°/7 мм,  $n_D^{20}$  1,4865,  $d_4^{20}$  0,9857, MR 52,74, выч. 53,84. Найдено %: С 72,38; Н 12,20; N 7,53.  $C_{11}H_{21}NO$ . Вычислено %: С 72,09; Н 11,54; N 7,63.  $M=183$  (масс-спектрально). ИК спектр:  $\nu_{OH}$  3250—3450  $cm^{-1}$ . Гидрохлорид, т. пл. 167—168° (из эфира). Найдено %: N 6,10; Cl 16,59.  $C_{11}H_{21}NO \cdot HCl$ . Вычислено %: N 6,39; Cl 16,22.

2-Ацетил-8,8-диметил-2-аза-9-окса-[5,5]-ундекан (XIV). Смесь 3,66 г (0,02 моля) XIII, 4,04 г (0,04 моля) ангидрида уксусной кислоты и 20 мл бензола нагревают при 75° 3 часа. После отгонки бензола остаток перегоняют в вакууме. Выход 3,87 г (86,0%), т. кип. 151—155°/2 мм,  $n_D^{20}$  1,4960. Найдено %: С 69,52; Н 9,96; N 6,30.  $C_{13}H_{23}NO_2$ . Вычислено %: С 69,20; Н 10,28; N 6,21. ИК спектр:  $\nu_{CO}$  1650  $cm^{-1}$ .

2-Этил-8,8-диметил-2-аза-9-окса-(5,5)-ундекан (XV). Гидрированием 3 г (0,01 моля) XIV 1,9 г (0,05 моля) алюмогидрида лития по [3] получают 1,93 г (68,9%) XV с т. кип. 98—100°/2,5 мм,  $n_D^{20}$  1,4760,  $d_4^{20}$  0,9426, MR<sub>D</sub> 53,20, выч. 53,41. Найдено %: С 74,28; Н 11,62; N 6,59.  $C_{13}H_{25}NO$ . Вычислено %: С 73,93; Н 11,84; N 6,63. Гидрохлорид, т. пл. 186—187° (из эфира). Найдено %: N 5,77; Cl 14,30.  $C_{13}H_{25}NO \cdot HCl$ . Вычислено %: N 5,65; Cl 14,68.

2,2-Դիմեթիլ-4-ֆորմիլ-4-β-ցիանէթիլսեքսպուշիթրոպիւրանի  
սինթեզը եւ նրա քիմիական փոխարկումները

Ա. Ս. ՆՈՐԱՎՅԱՆ, Ռ. Ա. ԿՈՒՌՈՑԱՆ, Է. Ս. ՍԱՐԳՍՅԱՆ և Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

2,2-Դիմեթիլ-4-ֆորմիլտետրահիդրոպիրանի (I) ցիանէթիլացմամբ ըստացված է 2,2-դիմեթիլ-4-β-ցիանէթիլտետրահիդրոպիրանը (II), II-ի և IV-ի հիդրոլիզից ստացված է V քիմիկատը, II-ի հիդրոլիզից լիթիումի ալյումահիդրիդով ստացված է III ամինասպիրտը, իսկ նատրիումի բորհիդրիդով՝ VI օքսի-

ներորիլը, Վերջինս ծծմբական թթվի ներկայությամբ ենթարկված է հիդրոլիզի: Ստացված պրոդուկտի թորումից անջատված է XI լակտոնը, որի հիդրոմից ստացված է XII գլիկոլը: II-ից Գրինյարի ռեակտիվի փոխազդմամբ սինթեզված են VII, VIII օքսինիտրիլները, որոնք հիդրված են համապատասխան ամինասպիրտների (IX, X), Ճնշման տակ ջրածնի ներկայությամբ տաքացնելիս II-ից ստացված է ցիկլիկ պրոդուկտ (VIII), Վերջինիս և բացախաթթվի անհիդրիդի փոխազդեցությունից առաջացած XIV ամիդը հիդրված է համապատասխան ամինի (XV):

## THE SYNTHESIS OF 2,2-DIMETHYL-4-FORMYL-4- $\beta$ -CYANOETHYL-TETRAHYDROPYRANE AND ITS TRANSFORMATIONS

A. S. NORAVIAN, R. A. KUROYAN, E. S. SARKISSIAN and S. H. VARTANIAN

Cyanoethylation of 2,2-dimethyl-4-formyltetrahydropyran leads to 2,2-dimethyl-4-formyl-4- $\beta$ -cyanoethyltetrahydropyran in good yield. A number of transformations of this compound are described.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. А. Куроян, С. А. Минасян, С. А. Вартанян, Арм. хим. ж., 27, 173 (1974).
2. С. А. Вартанян, А. С. Норавян, В. Н. Жамагорцян, Арм. хим. ж., 24, 182 (1971).
3. Z. H. Apundsen, J. Am. Chem. Soc., 73, 243 (1951).